

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-53899

(P2000-53899A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------------------|
| C 0 9 D 11/00             |      | C 0 9 D 11/00 | 2 C 0 5 6               |
| B 4 1 M 5/00              |      | B 4 1 M 5/00  | E 2 H 0 8 6             |
| // B 4 1 J 2/175          |      | B 4 1 J 3/04  | 1 0 2 Z 4 J 0 3 9       |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-220882

(22) 出願日 平成10年8月4日 (1998.8.4)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 水戸部 裕之

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 佐藤 伸一

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社  
社研究所内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

(57) 【要約】

【課題】 インク吐出不良が防止され、インク液滴の着弾位置の精度及び印字濃度が向上したインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 ポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンからなり、尿素、アルキルグリシン及びグリシルベタインからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物Aと、アルキル又はアルケニル硫酸塩およびアルキル又はアルケニルスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物Bとを含有することを特徴とするインクジェット記録用水系インク。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンからなり、尿素、アルキルグリシン及びグリシルベタインからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物Aと、アルキル又はアルケニル硫酸塩およびアルキル又はアルケニルスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物Bとを含有することを特徴とするインクジェット記録用水系インク。

【請求項2】 上記化合物Aが1～50重量%含有され、上記化合物Bが0.01～5重量%含有されることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項3】 上記ポリマーエマルジョンが、ポリマー微粒子に水不溶性または水難溶性色材を含浸させてなり、該ポリマーエマルジョンを形成するポリマーが、ビニル系ポリマー又はポリエステル系ポリマーであることを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項4】 上記ポリマーが固形分として1～30重量%含有されることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項5】 上記ポリマーと上記化合物Aとの重量比（前者／後者）が1／5～5／1であり、上記ポリマーと上記化合物Bとの重量比（前者／後者）が2／1～500／1であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のインクジェット記録用水系インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インク吐出不良が防止され、インク液滴の着弾位置の精度及び印字濃度が向上したインクジェット記録用インクに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】耐水性が向上したインクジェット記録用インクには、ラテックスを配合したインク（特開昭55-18412号公報）や有色ポリマーラテックスを含有するインク（特開昭59-30873号公報）等のポリマーエマルジョンからなるインクがある。

【0003】しかしながら、ラテックスが配合されたインクは、ノズルの目詰まりを起こす。また、熱ジェット方式のプリンタで印字した場合には、吐出が安定せずにインク液滴の着弾位置の精度が低下する。更に、印字濃度が十分に高くない。

【0004】従って、本発明の目的は、インク吐出不良が防止され、インク液滴の着弾位置の精度及び印字濃度が向上したインクジェット記録用インクを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定のポリマーのエマルジョンからなる水系インクに、特定の化合物

を組み合わせる含有させることにより上記目的を達成した。

【0006】即ち、本発明は、ポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンからなり、尿素、アルキルグリシン及びグリシルベタインからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物Aと、アルキル又はアルケニル硫酸塩およびアルキル又はアルケニルスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物Bとを含有することを特徴とするインクジェット記録用水系インクを提供することにより上記目的を達成したものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録用水系インク（以下、単に「水系インク」という）には、尿素、アルキルグリシン及びグリシルベタインからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物Aと、アルキル硫酸塩及びアルケニル硫酸塩〔以下、これらを総称して化合物(I)という〕並びにアルキルスルホン酸塩及びアルケニルスルホン酸塩〔以下、これらを総称して化合物(II)という〕からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物Bとの組み合わせが用いられる。

【0008】化合物Aのうち、アルキルグリシンとしては、一般式が $R_1R_2NCH_2COOM$ で表されるものが用いられ、この一般式中、 $R_1$ 及び $R_2$ としては同一の又は異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基が好ましく用いられる（但し、 $R_1$ 及び $R_2$ は同時に水素原子とならない）。上記アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基等が挙げられる。Mとしては水素原子、アルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子が用いられ、水素原子またはアルカリ金属原子が好ましく用いられる。アルキルグリシンの具体例としてはN-メチルグリシン、N, N-ジメチルグリシン及びN-エチルグリシン等が挙げられる。

【0009】化合物Aは、一種以上を用いることができる。特に好ましく用いられるものは、尿素、N-メチルグリシン、N, N, N-トリメチルグリシン、グリシルベタインである。化合物Aは本発明の水系インク中に好ましくは1～50重量%、更に好ましくは2～35重量%、一層好ましくは5～25重量%含有される。化合物Aの含有量が1重量%に満たないとエマルジョンがヘッドに焦げつき易く、そのためにインク液滴の着弾位置精度が低下することがあり、50重量%を超えるとインク粘度が高くなってインクの吐出性が低下し易く、その為に記録紙への印字品質が悪化したり、印字部の乾燥性、耐擦過性が低下するおそれがある。

【0010】化合物Bとして用いられる上記の化合物(I)及び(II)において、アルキル基としては炭素数7以上10以下のものが好ましく、具体的にはn-オクチル基、n-デシル基、n-ヘプチル基、n-ノニル基、1-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1-エチ

ルベンチル基、1-メチルヘプチル基、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキシル基等が用いられる。一方、アルケニル基としても炭素数7以上10以下のものが好ましく、具体的には1-ヘプテン基、1-オクテン基、1-ノネン基、1-デセン基等が用いられる。化合物(I)及び(II)における塩としてはNa、K等のアルカリ金属塩、 $\text{NH}_4^+$ や $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4^+$ 等の四級アンモニウム塩等が用いられる。化合物(I)として好ましいものの例としては2-エチルヘキシル硫酸塩、n-オクチル硫酸塩、n-デシル硫酸塩等が挙げられる。一方、化合物(II)として好ましいものの例としては2-エチルヘキシルスルホン酸塩、n-オクタンスルホン酸塩、n-デカンスルホン酸塩等が挙げられる。

【0011】化合物Bは、化合物(I)及び(II)の何れか一方を又は両者を組み合わせて用いることができる。化合物Bは本発明の水系インク中に好ましくは0.01~5重量%、更に好ましくは0.05~5重量%、一層好ましくは0.1~2重量%含有される。化合物Bの含有量が0.01重量%に満たないとエマルジョンがヘッドに焦げ付き易く、そのためにインク液滴の着弾位置精度が低下することがあり、5重量%を超えるとインクの紙への浸透力が促進され、十分な印字濃度が得られないことがある。

【0012】本発明の水系インクは、上記の化合物A及び化合物Bがポリマーエマルジョンに含有されてなる水系分散液である。該ポリマーエマルジョンとしては、色材により着色された有色ポリマー微粒子のエマルジョンが用いられ、特に、水不溶性または水難溶性色材を含浸させたポリマー微粒子のエマルジョンが用いられることが好ましい。本明細書において、「色材を含浸させた」とは、ポリマー微粒子中に色材を封入した状態およびポリマー微粒子の表面に色材を吸着させた状態の何れか又は双方を意味する。この場合、本発明の水系インクに配合される色材はすべてポリマー微粒子に封入または吸着されている必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、該色材がエマルジョン中に分散していてもよい。本発明の好ましい態様においては、上記水系インクは、水不溶性または水難溶性色材が含まれたポリマー微粒子のエマルジョンからなり、且つ上記の化合物A及び化合物Bを含んでいる。

【0013】上記色材としては、水不溶性若しくは水難溶性であって、上記ポリマーによって吸着され得る色材であれば特に制限なく用いられる。本明細書において、水不溶性若しくは水難溶性とは、20℃で水100重量部に対して、色材が10重量部以上溶解しないことをいい、溶解するとは、目視で水溶液表層または下層に色材の分離や沈降が認められないことをいう。上記色材としては、例えば、油性染料、分散染料等の染料や、顔料等が挙げられる。特に、良好な吸着・封入性の観点から油性染料及び分散染料が好ましい。

【0014】本発明に用いられる上記の各染料は、ポリマー微粒子に効率的に含浸される観点から、有機溶剤、例えば、ケトン系溶剤に2g/リットル以上溶解することが好ましく、20~600g/リットル溶解することが更に好ましい。

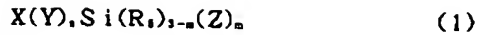
【0015】上記色材は、本発明の水系インク中に1~30重量%配合されることが好ましく、1.5~25重量%配合されることが更に好ましい。上記色材の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が十分でないことがあり、30重量%を超えて使用すると、ポリマー微粒子の経時安定性が低下し、その粒径が増大して、エマルジョン自身の分散安定性が低下する傾向がある。また、上記色材の配合量は、ポリマーの配合量との関係において、該ポリマーの重量に対して約10~200重量%、特に約25~150重量%であることが好ましい。

【0016】上記ポリマーエマルジョンを形成するポリマーとしては、例えば、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー及びポリウレタン系ポリマー等を用いることが出来る。特に好ましく用いられるポリマーはビニル系ポリマー及びポリエステル系ポリマーである。

【0017】ビニル系ポリマーとしては、下記式(1)で表されるシリコンマクロマー並びにアクリルアミド系及びメタクリルアミド系モノマー（但し、塩生成基を有するものは除く）からなる群から選ばれる一種以上の重合性モノマー(a)と、塩生成基を有する重合性不飽和モノマー(b)と、これらモノマーと共重合可能なモノマー(c)とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニル系ポリマーを用いることが好ましい。

【0018】

【化1】



(式中、

X: 重合可能な不飽和基を示す。

Y: 二価の結合基を示す。

R<sub>1</sub>: 水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、複数個のR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよい。

Z: 少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示す。

n: 0又は1を示す。

m: 1～3の整数を示す。)

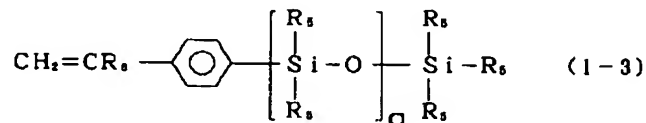
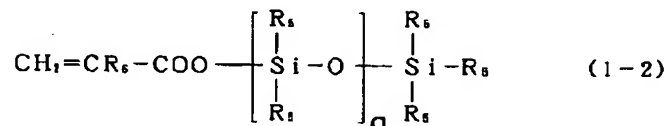
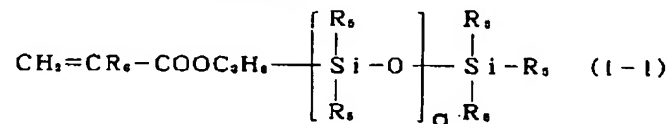
【0019】上記式(1)で表されるシリコンマクロマーにおいて、Xは重合可能な不飽和基を示し、具体的にはCH<sub>2</sub>=CH-及びCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-等の基が挙げられる。Yは二価の結合基を示し、具体的には-COO-、-COOC<sub>b</sub>H<sub>2b</sub>- (ここでbは1～5の数を示す) 及びフェニレン基等が挙げられ、-COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-が好ましい。R<sub>1</sub>は水素原子; メチル基やエチル基等の低級アルキル基; フェニル基等のアリール基; メトキシ基等のアルコキシ基を示し、メチル基であることが好ましい。Zは少なくとも約500の数平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、GPC という) でポリスチレン換算する。以下同じ。〕を有す\*

\* 一価シロキサンポリマー部分を示し、好ましくは数平均分子量800～5000の一価のジメチルシロキサンポリマーである。nは0又は1であり、好ましくは1である。mは1～3の整数であり、好ましくは1である。

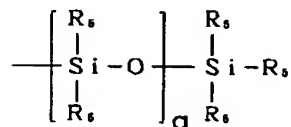
【0020】シリコンマクロマーとしては、下記式(1-1)～(1-4)で表されるものが挙げられる。この中でも、式(1-1)で表されるものが好ましく、特に下記式(1-1-1)〔チッソ(株)製のFM-0711 (商品名)〕で表されるものが好ましい。

【0021】

【化2】

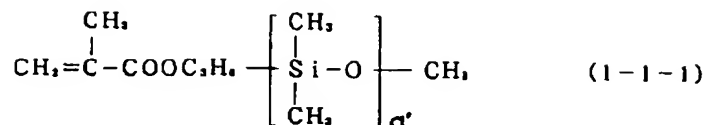


(式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>2</sub>は前記の意味を示し、複数個のR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよい。Eは下記式で示される基を示し、aは5～65の数を示す。)



【0022】

【化3】



(式中、 $\alpha'$  は、重量平均分子量が1,000となる数である。)

【0023】上記アクリルアミド系またはメタアクリルアミド系モノマーとしては、例えば特開平9-286939号公報の第5欄40行～第7欄22行に記載のモノマーが挙げられる。

【0024】塩生成基を有する上記重合性不飽和モノマー(b)としては、例えば特開平9-286939号公報の第7欄23行～第8欄29行に記載のモノマーが挙げられる。

【0025】上記のモノマー(a)及び(b)と共重合可能なモノマー(c)としては、例えば特開平9-286939号公報の第8欄30行～第9欄1行に記載のモノマーが挙げられる。これらの中でも特に、アクリル酸メチ \*

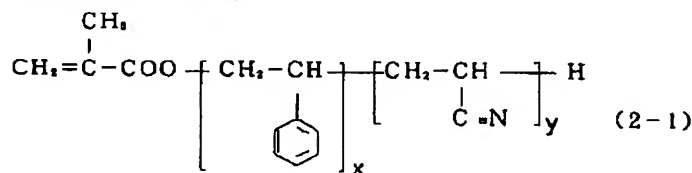
ル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、2-メチルスチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを用いることが好ましい。

10

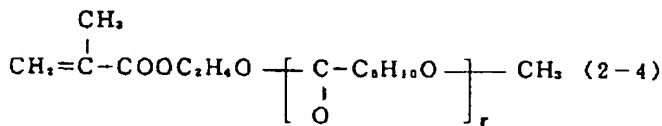
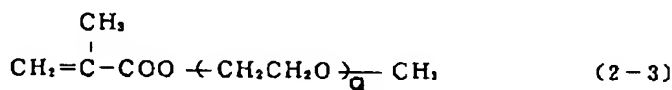
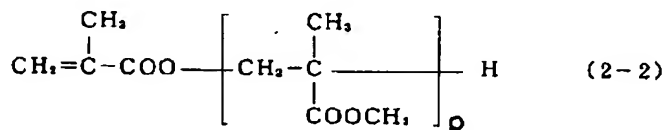
【0026】上記モノマーと共重合可能なモノマー(c)は、上記のものに限定されず、市販のラジカル共重合性モノマーを用いることもできる。特に、下記式(2-1)～(2-4)で表される単量体を一種以上使用することが、エマルジョンの保存安定性の点から好ましい。

【0027】

【化4】



(式中、 $x$ および $y$ は、 $x/y=6/4\sim 10/0$ で、重量平均分子量が1,000～10,000となる数を示す。)



(式中、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は、重量平均分子量が500～10,000となる数を示す。)

【0028】上記モノマー(c)の市販品としては、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するスチレン及び/又はアクリロニトリル共重合体マクロマー〔東亜合成

(株)製、AN-6、AS-6(商品名)〕、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するメタクリル酸メチル重合体マクロマー〔東亜合成(株)製、AA-6(商品名)〕、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するポリオキシエチレン

マクロマー〔新中村化学(株)製、NKエステルM-90Gnew、同M-40Gnew、同M-20Gnew(商品名)〕、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するポリエステルマクロマー〔ダイセル化学工業(株)製、FM4DX(商品名)〕等が挙げられる。

【0029】上記ビニル系ポリマーを合成する場合には、上記モノマー(a)をモノマー全量に対して1～40

50

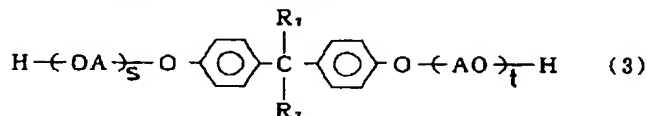
重量%、上記モノマー(b)をモノマー全量に対して1~25重量%、上記モノマー(c)をモノマー全量に対して35~96重量%の割合で用いて共重合させることが好ましい。

【0030】上記ビニル系ポリマーは、特開平9-286939号公報の第9欄10~23行に記載の重合方法により得ることができ、特に溶液重合法により製造されることが好ましい。

【0031】共重合の際にはラジカル重合開始剤が用いられ、その例としては特開平9-286939号公報の第9欄24行~36行に記載のものが挙げられる。これらの中でも特に、アゾ化合物を用いることが好ましい。これらのラジカル重合開始剤を、単量体全量に対して0.001~2.0モル%、特に0.01~1.0モル%用いることが好ましい。

【0032】共重合の際には、更に重合連鎖移動剤を添加しても良い。その具体例としては、特開平9-286939号公報の第9欄37行~第10欄10行に記載のものが挙げられる。これらの中でも、メルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ジメチルキサンチンゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、四塩化炭素、ペンタフェニルエタン、アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量%以上のものが好ましい)、キサンテン、2,5-ジヒドロフランを用いることが好ましい。

【0033】具体的な共重合の方法は、例えば特開平9-286939号公報の第10欄11~19行に記載されている。共重合により得られるビニル系ポリマーの重\*30



(式中、R<sub>1</sub>は、炭素数1~4のアルキル基を示し、Aは炭素数2~4のアルキル基を示し、s及びtは同一の又は異なる1以上の整数を示し、かつs+tの平均値は2~10である。)

【0038】上記(a)成分である上記式(3)で表されるジオール成分は、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、特にビスフェノールAのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物が好ましい。

【0039】上記(b)成分である多価カルボン酸及び/又はその誘導体は、例えば多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれ一種以上が用いられる。

【0040】上記多価カルボン酸としては、二価以上のカルボン酸が用いられる。また、これら多価カルボン酸の低級アルキルエステルとしては、炭素数1~4のアルキルエステルが用いられる。就中、上記多価カルボン酸

\*量平均分子量(GPCでポリスチレン換算する。以下同じ。)は、3,000~50,000であることが好ましい。

【0034】ポリエステル系ポリマーとしては、JISK 0070に基づく酸価が3~100KOHmg/gのものが好ましく用いられる。上記酸価が3KOHmg/gに満たないと、色材を安定に含浸させたポリマーエマルジョンが得られない場合があり、100KOHmg/gを超えると、インクの耐水性が劣る場合がある。上記酸価は、より好ましくは3~90KOHmg/g、更に好ましくは30~80KOHmg/g、特に好ましくは50~70KOHmg/gであることが、エマルジョン形成性及び安定性が向上する点で良好な結果をもたらす。

【0035】上記ポリエステル系ポリマーは、その数平均分子量が好ましくは500~100000、更に好ましくは1000~50000、一層好ましくは1500~30000、更に一層好ましくは2000~15000であることが、プリンタヘッドへの焦げ付きや印刷後のインクの耐水性及び耐擦過性、並びにエマルジョン形成性の点から好ましい。

【0036】上述の好ましい物性を有するポリエステル系ポリマーとしては、例えば下記式(3)で表されるジオール成分から誘導される単位をポリエステル鎖中に含むものが挙げられる。特に、下記式(3)で表されるジオール成分〔以下、(a)成分という〕と、多価カルボン酸及び/又はその誘導体〔以下、(b)成分という〕とを共縮重合して得られたものが好ましい。

【0037】

【化5】

として、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、ダイマー酸等の二価のカルボン酸、又は1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、無水トリメリット酸を用いることが好ましい。

【0041】上記ポリエステルは、上記ジオール成分と、多価カルボン酸及び/又はその誘導体とを共縮重合して得られ、この共縮重合方法に特に制限はなく公知の方法が用いられる。上記(a)成分と上記(b)成分とのモル比は、上記(a)成分1モルに対して上記(b)成分が0.01~1.4モル、特に0.1~1.2モルが好ましい。

【0042】上記ポリエステルのうち、上記式(3)で表されるジオール成分〔上記(a)成分〕と、無水トリメリット酸〔以下、(b)'成分ともいう〕と、無水トリメリット酸以外の多価カルボン酸及び／又はその誘導体〔以下、(b)''ともいう〕とを共縮重合して得られたポリエステル（以下、ポリエステルAという）が好ましい。

【0043】上記(b)'成分を用いることにより、エマルジョンの形成性、安定性及び色材の吸着量が向上する。上記ポリエステルA中での無水トリメリット酸の結合形態は、無水トリメリット酸中の環状無水部位が開環し、ポリエステル鎖中に組みこまれている状態である。トリメリット酸そのものではなく、その酸無水物を用いることにより、特にポリエステル合成時の高反応性及びエマルジョンの高形成性という効果が奏されるために好ましい。

【0044】上記ポリエステルAに用いられる上記(b)''成分としては、上述した上記ポリエステルに用いられる上記(b)成分から、無水トリメリット酸を除いたものを用いるのが好ましい。

【0045】上記ポリエステルAにおける共縮重合成分である、上記(a)成分と上記(b)'成分と上記(b)''成分とのモル比は、(a)成分1モルに対して、(b)'成分が0.05～0.7モル、特に0.1～0.5モルが好ましい。上記(b)''成分は0.3～1.2モル、特に0.5～1.1モルが好ましい。

【0046】上記ポリエステルA成分に、更にダイマー酸を加えて共縮重合して得られたポリエステルも好ましい。上記ダイマー酸は、不飽和脂肪酸2分子の重合反応により合成された物質であり、例えば、非環式ダイマー酸、単環式ダイマー酸、二環式ダイマー酸があり、これら一種以上を適宜組合せて用いられる。市販品ではユニダウム22（商品名、ユニオンキャップ社製）、ハリダイマー（商品名、播磨化成社製）が使用できる。上記ダイマー酸を用いることにより、エマルジョンの形成性、安定性が向上し、色材が含浸され易くなる。エマルジョンの形成性、安定性の更なる向上の点から非環式ダイマー酸が特に好ましい。

【0047】上記ダイマー酸は、上記(a)成分1モルに対して0.001～0.7モル、特に0.01～0.5モルが好ましい。他の好ましい成分比率は上記した通りである。

【0048】上記ポリエステルのJIS K 0070に基づく酸価は、3～100KOHmg/gが好ましい。3KOHmg/gに満たないと、色材を含浸させたエマルジョンの安定性が低下する場合があり、100KOHmg/gを超えると、インクの耐水性が劣る場合がある。上記酸価は更に好ましくは3～70KOHmg/g、一層好ましくは10～60KOHmg/g、特に好ましくは25～50KOHmg/gである。上記酸価は、例えば、上記ジオール成分と上記多価カルボン酸及

び／又はその誘導体との添加比率を変えたり、カルボン酸エステルを用いたり、一価のアルコールで酸を封鎖し反応を制御すること等で調整できる。

【0049】また、上記ポリエステルは、ガラス転移点（以下、Tgという）が20℃以上が好ましく、特に、50～150℃が好ましい。また、圧電素子を用いたインクジェット方式では20℃以上、熱エネルギーを用いたインクジェット記録方式では30℃以上が好ましい。これらの好ましい範囲を外れると、上記ポリエステルがプリンタのノズルで固化し易く、ノズルが詰まる場合がある。また、印字した紙を重ねるとインクの紙写りが起こる場合がある。なお、Tgは示差走査熱量計（以下、DSCという）で測定される。

【0050】上述した各種ポリマーは、十分な印字濃度を確保し、またインク蒸発に伴うインクの増粘やポリマー微粒子の凝集に起因するプリンタヘッドの目詰まりを防止する点から、本発明の水系インク中に固形分として1～30重量%、特に2～20重量%配合されることが好ましい。

【0051】本発明の水系インクにおける上記ポリマーの含有量は、上記の化合物A及び化合物Bの含有量との関係において、該ポリマーと化合物Aとの重量比（前者／後者）が1/5～5/1、特に1/3～3/1であることが好ましく、該ポリマーと化合物Bとの重量比（前者／後者）が2/1～500/1、特に4/1～100/1であることが好ましい。

【0052】本発明の水系インクは水（望ましくはイオン交換水）を媒体とする水系エマルジョンである。水の配合量は、好ましくは50～98重量%、更に好ましくは55～95重量%、一層好ましくは60～90重量%である。

【0053】本発明の水系インクには更に、多価アルコール類等の湿潤剤を、インクジェット記録用インクとしての好ましい粘度を超えない範囲で配合することもできる。その好ましい配合量は、本発明の水系インク中に0.1～50重量%、特に1～30重量%である。

【0054】本発明の水系インクには、上述の成分の他に、カチオン、アニオン又はノニオン系の各種界面活性剤等の分散剤、シリコーン系等の消泡剤、前述の各種界面活性剤等の表面張力調整剤、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチル酸エステル及びシアノアクリレート等の紫外線吸収剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤、EDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等の従来公知の各種添加剤を配合させてもよい。

【0055】ポリマー微粒子の小粒径化やエマルジョンの安定性等の点から、上記分散剤は、本発明の水系インク中に通常0.01～10重量%配合されることが望ましく、0.05～5重量%配合されることが更に望ましく、0.1～1重量%配合されることが更に一層望ましい。



【0056】上記消泡剤は、本発明の水系インク中に0～2重量%、特に0.001～2重量%、とりわけ0.005～0.5重量%配合されることが好ましい。消泡剤の量が2重量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内ではじきが発生し、印字品質の低下が起こる場合がある。

【0057】上記表面張力調整剤としては、上述のシリコン系消泡剤や、カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤を使用することができる。特に、シリコン系消泡剤や、アルキルフェノールのエチレンオキサイド化合物、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を用いることが泡の発生の抑制、インクの表面張力の調整のしやすさ、及びインク吐出性、にじみが少ない、印字濃度ムラがない等の点で好ましい。

【0058】上記表面張力調整剤の使用に際しては、これらの化合物の一種以上を用いることができる。これら表面張力調整剤の配合量は、印字品質やインクの液安定性等の点から、本発明の水系インク中に0.005～15重量%であることが望ましい。

【0059】また、本発明の水系インクは、その20℃における表面張力が、被印字物への浸透性の点から、25～65mN/mであることが好ましく、更に好ましくは25～55mN/m、一層好ましくは28～50mN/mである。上記表面張力が25mN/mに満たないとインクの滲み及び印字品質の低下が発生し、またインクジェットプリンターのプリントヘッドノズルからインク漏れが発生する場合がある。尚、上記表面張力は、協和界面科学(株)製の自動表面張力計(CBVP-Z型)により測定することができる。

【0060】本発明の水系インクは、吐出の安定性の点から、その20℃における粘度が、0.5～8mPa・secであることが好ましく、更に好ましくは0.5～5mPa・sec、一層好ましくは1～5mPa・sec、更に一層好ましくは1～3mPa・secである。上記粘度が0.5mPa・secに満たないとインクのにじみが顕著になり、またインクジェットプリンターのプリントヘッドノズルからインク漏れが発生したりするおそれがある。一方、8mPa・secを超えると、インクジェット用インクとしての粘度が高くなりすぎ、プリントヘッドへのインク供給が伴わず、吐出不良が発生し、かすれや印字品質の低下の問題が発生するおそれがある。尚、上記粘度は、(株)東京計器製のE型粘度計(VISCONIC ELD)又は、(株)ニッカトール東京支社製の回転振動式粘度計(ビスコメイト VM-100)により測定することができる。

【0061】本発明の水系インクの製造においては、先ず、上記ポリマーエマルジョンを調製する。即ち、有機溶媒中に上記ポリマーと上記色材とを添加し、次いで、得られた溶液または分散液に、中和剤および必要に応じて界面活性剤を加え、上記ポリマー中の塩生成基をイオ

ン化する。次いで、得られた混合物に水を加える際に、公知の乳化方法、例えば、転相乳化法、強制乳化法を用いて乳化する。エマルジョンの安定性の点から、ポリエステル系エマルジョンの場合は転相乳化法、ビニル系エマルジョンの場合は強制乳化法が好ましい。その後、系を減圧下に加熱することにより該乳化物から上記有機溶媒を留去させる。これにより、上記色材を含浸させたポリマーの微粒子の水系エマルジョンが得られる。

【0062】上記エマルジョン調製の際に、色材と共に各種の疎水性の安定化剤を上記水不溶性有機溶媒に溶解させておくことで、上記ポリマー中に該安定化剤を封入させることも出来る。安定化剤としては、上述したベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチル酸エステル及びシアノアクリレート等の紫外線吸収剤；ヒンダードフェノール系、アミン系等の1次酸化防止剤；リン系、硫黄系等の2次酸化防止剤；ヒンダードアミン系等の紫外線安定化剤等が好ましい。

【0063】このようにして色材を含浸させたポリマー微粒子の水系エマルジョンを得た後、該エマルジョンに、上記の化合物A及び化合物Bと、必要に応じてその他の成分とを添加することによって、本発明の水系インクが得られる。

【0064】本発明の水系インクの調製に際しては、インク中の粗大粒子を除去することが好ましい。例えば、調製後のインクをフィルターにより加圧濾過したり或いは遠心分離器で処理して、好ましくは2000nm以上、更に好ましくは1000nm以上、一層好ましくは500nm以上の粒子を除去することにより、目詰まりのないインクが得られる。

【0065】このようにして得られたポリマーエマルジョン及び最終的な水系インクのpHは、エマルジョンの安定性を確保する為にpH=5～12、好ましくは5.5～10となるように調整することが好ましい。例えば、ポリマーエマルジョンの乳化工程又は最終的な水系インクに水酸化ナトリウムを加えて中和することでpH調整する。

【0066】本発明のインクジェット記録用インクは、主にインクジェット記録用に使用されるが、その他、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。

【0067】

【実施例】以下、実施例を説明する。尚、例中の「%」及び「部」は特記しない限り重量基準である。

【0068】〔製造例1〕反応器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン20部、重合性不飽和単量体として、表1の初期仕込みモノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を充分行った。窒素雰囲気下、反応容器内の混合液を攪拌しながら65℃まで昇温させた。これとは別に、表1の滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動

剤とメチルエチルケトン60部と、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.2部とを混合し、充分窒素置換して得られた混合液を3時間かけて反応容器内に徐々に滴下した。滴下が終了して2時間後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.1部をメチルエチルケトン5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることによりビニル系ポリマー溶液を得た。

【0069】得られたビニル系ポリマー溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離した。溶媒としてテトラヒドロフランを用いたGPCによるこのビニル系ポリマーの重量平均分子量は約10,000であり、DSCによるT<sub>g</sub>が180℃であった。

【0070】上記で得られたビニル系ポリマー溶液を減\*

\*圧乾燥させて得られたビニル系ポリマー5gに、トルエン25gおよび疎水性染料である商品名 Vail Fast Blue 2606〔オリエント化学(株)製〕5gを加えて完全に溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液を2g加えてビニル系ポリマーの塩生成基を一部中和した。次いで、イオン交換水300gを加え、攪拌した後、乳化装置である商品名 マイクロフルイダイザー(マイクロフルイダイザー社製)を用いて、30分間乳化した。得られた乳化物を減圧下60℃でトルエンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、疎水性染料を含浸させたビニル系ポリマー微粒子のエマルジョン(平均粒径; 98nm、固形分濃度; 10%)を得た。

【0071】

【表1】

| 製 造 例 1                |                       | 部   |
|------------------------|-----------------------|-----|
| 初期仕込みモノマー<br>及び重合連鎖移動剤 | メチルメタクリレート            | 13  |
|                        | ヒドロキシエチルメタクリレート       | 1   |
|                        | メタクリル酸                | 3   |
|                        | シリコーンマクロマーFM-0711     | 2   |
|                        | スチレンアクリロニトリルマクロマーAN-6 | 1   |
|                        | メルカプトエタノール            | 0.3 |
| 滴下モノマー及び<br>重合連鎖移動剤    | メチルメタクリレート            | 52  |
|                        | ヒドロキシエチルメタクリレート       | 4   |
|                        | メタクリル酸                | 12  |
|                        | シリコーンマクロマーFM-0711     | 8   |
|                        | スチレンアクリロニトリルマクロマーAN-6 | 4   |
|                        | メルカプトエタノール            | 1.2 |

【0072】〔実施例1〕製造例1で得られたビニル系ポリマー微粒子のエマルジョンを下記配合で各成分を混合し、得られた分散液を0.2μmのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して水系インクを得た。このインクを用い、市販のキャノン製カラーバブル※

- ・製造例1で得られたエマルジョン
- ・尿素(化合物A)
- ・n-オクチル硫酸Na(化合物B)
- ・エチレングリコール
- ・グリセリン
- ・イオン交換水

【0074】<印字ヘッドのフェイス面の汚れ及びインク液滴の着弾位置の正確性の評価>インクジェット用高画質専用紙(キャノン製HR101)にベタ印字を100枚、文字印字を3000枚したときのインク着弾位置の正確性および印字終了後の印字ヘッドのフェイス面の汚れを観察し、下記の基準で評価した。

<インク着弾位置>

◎; ベタ、文字印字とも正常。

○; 文字印字での着弾位置は正常、ベタ印字では着弾位置のずれによりスジが見られる。

※ジェットプリンター(型番BJC-420J)で印字し、印字ヘッドのフェイス面の汚れ、インク液滴の着弾位置の正確性、及び印字濃度を下記の方法で評価した。その結果を表2に示す。

【0073】

60g

5g

0.5g

5g

5g

24.5g

△; ベタ、文字印字とも着弾位置に乱れが見られる。

×; 印字途中で印字カスレ発生。文字の判別不可能。

<フェイス面汚れ>

◎; ベタ、文字印字ともフェイス面に汚れなし。

○; 文字印字ではフェイス面に汚れはないが、ベタ印字ではフェイス面に汚れが見られる。但しノズルは閉塞していない。

△; ベタ、文字印字ともにフェイス面に汚れが見られる。但しノズルは閉塞していない。

50 ×; 印字途中でノズル閉塞。

＜印字濃度＞PPC用再生紙〔日本加工製紙（株）社製〕にベタ印字を行い、室内にて24時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計RD918（マクベス社製）で測定した。尚、印字濃度はその値が1.40以上あれば品質上の問題はない。

【0075】〔実施例2～6〕実施例1で用いた化合物A及び化合物Bに代えて、表2に示すものをそれぞれ用いる以外は実施例1と同様にして水系インクを製造し \*

\*た。得られた水系インクについて実施例1と同様の評価をした。その結果を表2に示す。

【0076】〔比較例1〕実施例1において、尿素を用いない以外は実施例1と同様にして水系インクを製造した。得られた水系インクについて実施例1と同様の評価をした。その結果を表2に示す。

【0077】

【表2】

|             |   | 化合物A            | 化合物B             | フェイス面<br>汚 れ | インク液滴着弾位置<br>の正確性 | 印字濃度 |
|-------------|---|-----------------|------------------|--------------|-------------------|------|
| 実<br>施<br>例 | 1 | 尿素              | n-オクチル硫酸Na       | ◎            | ◎                 | 1.51 |
|             | 2 | N-メチルグリシン       | n-デシル硫酸Na        | ◎            | ○                 | 1.45 |
|             | 3 | N,N,N-トリメチルグリシン | 2-エチルヘキシル硫酸Na    | ◎            | ○                 | 1.49 |
|             | 4 | 尿素              | n-オクタンスルホン酸Na    | ◎            | ○                 | 1.50 |
|             | 5 | N-メチルグリシン       | n-デカンスルホン酸Na     | ◎            | ○                 | 1.45 |
|             | 6 | N,N,N-トリメチルグリシン | 2-エチルヘキシルスルホン酸Na | ◎            | ○                 | 1.50 |
| 比較例1        |   | なし              | n-オクチル硫酸Na       | △            | △                 | 0.40 |

実施例及び比較例においては、インクの表面張力は、32～48mN/m（20℃）であり、粘度は1.2～5.0mPa・sec（20℃）であった。

【0078】〔製造例2〕ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン1050g、非環式ダイマー酸化合物30％及び単環式ダイマー酸化合物10％を含有するダイマー酸混合物90g、フマル酸270g、無水トリメリット酸120g、ハイドロキノン1.5gを反応器に入れ、窒素気流下にて210℃にて攪拌しつつ反応せしめた。重合度はASTM E28-67に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が100℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステルは淡黄色の固体であり、DSCによるTgは58℃であった。また、JIS K 0070に基づく該ポリエステルの酸価は53KOHmg/gであり、数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算）は5,500であった。次に、上記ポリエステル150g、油性染料（オリエン

※全溶解させた。引き続き、ジメチルエタノールアミン13.90g及び水酸化ナトリウム1.13gを加えて上記ポリエステル中のカルボキシル基をイオン化した。更に、イオン交換水960g及びナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩（HLB値8.51）3gの混合水溶液を滴下して攪拌した後、減圧下で40℃に加熱してテトラヒドロフラン及び一部の水を除去して、色材（油性染料）を含浸させたポリエステル微粒子のエマルジョン（平均粒径；20nm、固形分濃度；20％）を得た。

【0079】〔実施例7〕製造例2で得られたエマルジョンを用いて下記配合で各成分を混合し、得られた分散液を0.2μmのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して水系インクを得た。得られたインクについて実施例1と同様の評価をした。その結果を表3に示す。

【0080】

|                   |       |
|-------------------|-------|
| ・製造例2で得られたエマルジョン  | 60g   |
| ・尿素（化合物A）         | 5g    |
| ・n-オクチル硫酸Na（化合物B） | 0.5g  |
| ・エチレングリコール        | 5g    |
| ・グリセリン            | 5g    |
| ・イオン交換水           | 24.5g |

【0081】〔実施例8～12〕実施例7で用いた化合物A及び化合物Bに代えて、表3に示すものをそれぞれ

用いる以外は実施例7と同様にして水系インクを製造した。得られた水系インクについて実施例1と同様の評価をした。その結果を表3に示す。

【0082】〔比較例2〕実施例7において、尿素を用いない以外は実施例7と同様にして水系インクを製造し\*

\*た。得られた水系インクについて実施例1と同様の評価をした。その結果を表2に示す。

【0083】

【表3】

|             |    | 化合物A            | 化合物B            | フェイス面<br>汚 れ | インク液滴着弾位置<br>の正確性 | 印字濃度 |
|-------------|----|-----------------|-----------------|--------------|-------------------|------|
| 実<br>施<br>例 | 7  | 尿素              | n-オクチル硫酸塩       | ◎            | ◎                 | 1.43 |
|             | 8  | N-メチルグリシン       | n-デシル硫酸塩        | ◎            | ○                 | 1.41 |
|             | 9  | N,N,N-トリメチルグリシン | 2-エチルヘキシル硫酸塩    | ◎            | ○                 | 1.42 |
|             | 10 | 尿素              | n-オクタンスルホン酸塩    | ◎            | ○                 | 1.45 |
|             | 11 | N-メチルグリシン       | n-デカンスルホン酸塩     | ◎            | ○                 | 1.42 |
|             | 12 | N,N,N-トリメチルグリシン | 2-エチルヘキシルスルホン酸塩 | ◎            | ○                 | 1.43 |
| 比較例2        |    | なし              | n-オクチル硫酸塩       | △            | △                 | 0.45 |

実施例及び比較例においては、インクの表面張力は、32～48mN/m(20℃)であり、粘度は1.2～5.0mPa・sec(20℃)であった。

【0084】表2及び表3に示す結果から明らかなように、色材を含浸させたポリマー微粒子のエマルジョンからなり且つ特定の化合物を含有する実施例の水系インクでは、印字ヘッドのフェイス面の汚れが防止され、インク液滴の着弾位置の精度が高く、且つ十分な印字濃度を有するものであることが判る。また、表には示していないが、実施例の水系インクは液安定性が高く、また耐水性および耐擦過性に優れるものであった。

※30

※【0085】

【発明の効果】本発明の水系インクによれば、印字ヘッドのフェイス面の汚れに起因するインク吐出不良が防止され、インク液滴の着弾位置の精度が向上し、且つ普通紙での印字濃度が向上する。また、本発明の水系インクは液安定性が高く、耐水性および耐擦過性に優れるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC01  
2H086 BA51 BA53 BA59 BA62  
4J039 AD01 AD03 AD08 AD10 AD12  
AE04 AE05 AE11 BC19 BC33  
BC34 BC37 BC54 BE33 CA06  
EA12 EA21 EA36 EA38 EA41  
EA44 EA46 GA24